

F82

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平3-285919

⑫ Int. Cl.⁹C 08 J 3/24
C 08 F 8/00

識別記号

MFX
MGL

庁内整理番号

Z 7918-4F
8016-4J
8016-4J

⑬ 公開 平成3年(1991)12月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 高吸水性樹脂の製法

⑮ 特 願 平2-86994

⑯ 出 願 平2(1990)3月30日

⑰ 発 明 者 尾 崎 益 教 奈良県奈良市三条松町28番1号 光ハイフB111号
 ⑱ 発 明 者 濱 幸 男 奈良県奈良市三条松町28番1号 光ハイフB208号
 ⑲ 出 願 人 積水化成工業株式会社 奈良県奈良市南京町1丁目25番地
 ⑳ 代 理 人 弁理士 亀井 弘勝 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

高吸水性樹脂の製法

2. 特許請求の範囲

1. カルボキシ基及び/又はカルボキシレート部分を有する粉末状の吸水性高分子化合物を、水と脂肪族アミドまたは脂肪族モノグリセリドとの存在下、前記吸水性高分子化合物と反応し得る2個以上の官能基を有する架橋剤にて架橋処理する高吸水性樹脂の製法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は高吸水性樹脂の製法に関し、より詳しくは吸水速度、および非加圧下ないし加圧下における吸水量が大きい吸水性樹脂の製法に関する。

<従来の技術及び発明が解決しようとする課題>

高吸水性樹脂は、その驚異的に多い吸水量及び優れた保水力から、従来、パルプや吸水紙に代わる吸収性素材として、おむつ、生理用品等の衛生用品メーカーの注目を集め実用化されてきたもの

であり、近年、その用途は農業、園芸、食品、メディカル等に幅広く広がりがつつある。

ところで、高吸水性樹脂には、吸水量が多いことに加えて、速やかに吸水することが要求される。このため、吸水性樹脂に一定の処理を施して、吸水速度をさらに大きくする等の改良が一般に行われている。

例えば、粉末状の吸水性高分子化合物の粒子表面を架橋剤にて架橋する改良法が種々提案されている(特開昭58-42801号公報、特公昭59-5899号公報、特公昭61-48321号公報、特公昭60-18699号公報参照)。これらの方法は、いずれも適量の架橋剤を用いることにより、粒子の表面に架橋処理を施し、粒子表面の架橋密度を大きくして、吸水によって膨潤した粒子間の凝集、凝着を起こりやすくすると共に、吸水初期の段階における粒子表面のゲル化を防止して、吸水速度を改良することにより、大きな吸水量と共に大きな吸水速度を有する高吸水性樹脂を得ることを目的とするものである。

特開平3-285919 (2)

上記架橋処理においては、分散剤としてアルコール系あるいはエーテル系の有機溶剤が使用されていた。

しかしながら、これらの有機溶剤は可燃性であるため、多量に用いると、製造工程において火災、爆発等の危険性が大きいという問題があった。さらに、上記有機溶剤を少量使用した場合であっても、保管や配合時において火災、爆発等の危険性があり、作業上の安全性に問題があった。

しかも、有機溶剤の回収が水質汚濁等の公害を防止する上で必要になるため製造コストがかさむという問題もあった。

一方、有機溶剤を用いない場合には、架橋処理の際に吸水性高分子化合物の粒子同士が凝集してダマ状になるため、所期の目的を達成できないという問題があった。

また、上記方法により得られる高吸水性樹脂は、無加圧下における吸水量はともかく、加圧下において充分な吸水量を有していないという問題があった。特に、オムツ、生理用品等は加圧下におい

て吸水が行われるため、これ等に用いる高吸水性樹脂は加圧下での吸水量が大きいことが必要であった。

また、従来の高吸水性樹脂では粒子が細かくなると、水と接触した際に粒子と水とが分離するいわゆる「ままこ現象」が起こり、必ずしも吸水速度が速くない場合があった。

本発明は上記のような種々の問題に陥ってなされたものであって、可燃性の溶剤を用いることなく安全に吸水性高分子化合物の架橋処理を行うことができ、しかも加圧下での吸水量が大きく、ままこ現象を起こしにくい高吸水性樹脂を製造する方法を提供することにある。

＜課題を解決するための手段および作用＞

本発明に係る高吸水性樹脂の製法は、カルボキシ基及び／又はカルボキシレート部分を有する粉末状の吸水性高分子化合物を、水と脂肪族アミドまたは脂肪族モノグリセリドとの存在下、前記吸水性高分子化合物と反応し得る2個以上の官能基を有する架橋剤にて架橋処理するものである。

本発明の高吸水性樹脂の製造方法においては、分散剤として従来の有機溶剤に代えて脂肪族アミドまたは脂肪族モノグリセリドを用いているので、火災、爆発等の危険がなく、安全である。しかも、分散剤として脂肪族アミドまたは脂肪族モノグリセリドを用いることにより、得られた高吸水性樹脂は、その粒子個々の表面が固く架橋処理され、その結果従来の高吸水性樹脂よりも加圧下における吸水量が大きくなる。また、脂肪族アミドまたは脂肪族モノグリセリドを用いているので、得られる高吸水性樹脂は水との濡れ性が改善され、「ままこ現象」を防止することができる。さらに、得られる高吸水性樹脂は帯電しにくく、また架橋処理の際に発生する吸水性高分子化合物粒子の凝集、ダマ発生を抑えることができる。

以下、本発明の製法を詳細に説明する。

本発明において用い得る吸水性高分子化合物としては、カルボキシ基及び／又はカルボキシレート部分を有する重合体であれば良く、例えば炭酸／アクリルニトリルグラフト共重合体の加水分

解物、炭酸／アクリル酸グラフト共重合体の部分中和物、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体のケン化物、カルボキシメチルセルロース、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸の部分中和物及びこれらの各重合体の架橋物等を挙げることができる。主鎖にアクリル酸又はアクリル酸塩のモノマー単位を有する重合体又は共重合体からなるポリアクリル酸系の吸水性高分子化合物が特に好ましい。

かかる主鎖にアクリル酸又はアクリル酸塩のモノマー単位を有する重合体又は共重合体からなるポリアクリル酸系の重合体としては、例えばポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、アクリル酸とアクリル酸塩との共重合体等が挙げられる。ここで、ポリアクリル酸塩及びアクリル酸塩の塩部分としては、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等の有機塩基塩を挙げることができる。また、親水性等の特性を改良するため、主鎖にアクリル酸又はアクリル酸塩のモノマー単位を有する重合体とアクリルアミド、N-

特開平3-285919 (3)

ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等との共重合体であってもよい。

なお、架橋したものが好ましく、架橋物の製造に際しては、公知の架橋手段を用いることができる。例えば、N-メチロールアクリルアミド等の架橋性モノマーとの共重合体を加熱したり、或いはペルオキシ硫酸カリウム等の酸化性を有する触媒を用いることにより、又は2個以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤として例えばN、N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート等を重合の際に添加する方法がある。

通常はアクリル酸及び/又はアクリル酸塩の水溶液に、必要に応じて他の共重合性モノマー及び上記の架橋剤を添加して重合させる方法が採られている。この方法で得られる重合体は乾燥すると塊状に固化するもので、高吸水性樹脂素材に適した大きさの粒径に粉碎機を用いて粉碎する。

粉碎された高吸水性樹脂としては、タイラー・ブーイングにおいて、5~400メツシュ通過物が好ま

しく、10~200メツシュ通過物がさらに好ましい。なお、乳化重合又は懸濁重合により得られる重合体は小さな球状をなしており、そのまゝ用いても良く、さらに粉碎して微細化して用いても良い。

本発明において水を添加するのは、架橋深度、即ち高吸水性樹脂の架橋部分の粒子表面からの深さを均一化するためであり、好ましい水の添加量はポリマー100重量部当たり1~50重量部である。水の添加量が1重量部未満の場合には、添加効果が充分でなく、逆に50重量部を越えた場合には、粒子の内部深くまで架橋されてしまうため、ゲル強度は大きくなるものの吸水量が小さくなり、吸水量及びゲル強度の両方を満足する高吸水性樹脂を得ることができず、また水の添加量が多くなればなるほど、乾燥により多くの時間および熱量を要するため工業的製法として不利である。

本発明において分散剤として用いられる脂肪族アミドとしては、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ミリスチン酸アミド等が例示される

が、特にステアリン酸アミドが好ましい。また、脂肪族モノグリセリドとしては、ステアリン酸モノグリセリド、パルミチン酸モノグリセリド、ミリスチン酸モノグリセリド等が例示できるが、特にステアリン酸モノグリセリドが好ましい。

上記架橋剤の好ましい使用量は吸水性高分子化合物100重量部当り0.05~1.0重量部である。吸水性高分子化合物100重量部に対する架橋剤の使用量が0.05重量部未満の場合には、架橋処理の際にダマが発生し易くなり、逆に1.0重量部を越えて添加した場合には、吸水性高分子化合物は粘着性を帯びて流動性が低下し、ハンドリング性が著しく悪化する。なお、脂肪族アミドまたは脂肪族モノグリセリドと水との関係では、脂肪族アミドまたは脂肪族モノグリセリドの使用量は、水100重量部に対して2~50重量部、特に5~30重量部であることが望ましい。

これは、水100重量部に対する脂肪族アミドまたは脂肪族モノグリセリドの使用量が2重量部未満の場合、添加効果を得ることができない一方、

50重量部を越えた場合、増量効果をきほど期待できないからである。

本発明において用い得る2以上の官能基を有する架橋剤としては、吸水性高分子化合物が有するカルボキシル基及び/又はカルボキシレート部分と反応し得るものであれば良い。かかる架橋剤としては、例えばアルデヒド化合物（例えばグルタルアルデヒド、グリオキザール等）、ジイソシアネート化合物（例えば2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等）、ハロエポキシ化合物（例えばエピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン）、エポキシ化合物（例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル、ペンタエリトリールポリ

特開平3-285919 (4)

グリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル) および多価の金属化合物を挙げることができる。特に、エポキシ化合物およびアルミニウム塩とアルミン酸塩またはアルミニウム塩とアルカリ金属水酸化物との反応により形成された水酸化アルミニウムゲル(特開昭62-24072号公報参照)が架橋剤として最も好ましい。

上記架橋剤は、求める吸水特性等に応じて適宜の量を用いるが、吸水性高分子化合物100重量部に対して、0.01~10重量部で用いるのが一般的であり、好ましい使用量は0.005~5重量部である。ここで、架橋剤が一般的に0.001~10重量部使用されるのは、0.001重量部未満の場合、架橋効果が充分にあらわれず、また架橋処理の原に粉末状の吸水性樹脂が凝集してダマ状の塊になり、均一に架橋処理することが困難になる。一方、10重量部を超える場合、架橋密度が大きくなり過ぎ、吸水量が低下するからである。

本発明における吸水性高分子化合物の架橋処理

方法としては、種々の方法が採用可能であり、例えば混合液に吸水性高分子化合物を収容し、これに分散剤と架橋剤とを水に溶解又は分散させた液を攪拌しながら滴下又はスプレーし、充分に混合して架橋処理した後、乾燥機で乾燥する方法があげられる。

上記混合液としては、特に限定されずナウターミキサー、リボンブレンダー、コンカルブレンダー、ヘンシェルミキサー、ライカイ器等の慣用の混合機を用いることができる。

また、架橋処理後に行う乾燥には、慣用の乾燥機、例えば熱風循環乾燥機、減圧乾燥機等を用いることができる。

上記架橋処理において、架橋反応温度は特に限定されず、架橋剤の種類、目標とする吸水特性及びゲル強度等に応じて適宜の温度で行うことができる。

また、乾燥温度は、高温~150℃、好ましくは70~120℃である。なお、架橋処理と乾燥処理とを同時に行なってもよい。

さらに、混合時の流動性、架橋特性等を改良するために、塩化カルシウム、炭酸亜鉛等を添加してもよい。

<実施例>

以下に、本発明方法の参考例、実施例及び比較例を示すが、本発明は下記の実施例に限定されるものではないことは勿論である。

なお、以下の説明で「%」は重量%を示す。

参考例(吸水性高分子化合物の調製)

80%アクリル酸75重量部、48.6%水酸化ナトリウム48.0重量部及びイオン交換水48.6重量部を混合して中和度70%のアクリル酸塩水溶液を調製した。このアクリル酸塩水溶液102.8gに、1%N,N'-メチレンビスアクリルアミド水溶液5gを添加して窒素置換した後、2%ペルオキソ二硫酸塩K₂S₂O₈水溶液36g、2%ピロ亜硫酸塩K₂S₂O₅水溶液21.6g及び40%グリオキサール水溶液を水で50倍に希めた希釈液14.4gを添加して混合液を得た。次いで、この混合液を内面がフッ素

樹脂(テフロン)でコーティングされたバット(縦48cm、横37cm)に注入し、42℃の熱風循環乾燥器内で20分間置合して、厚さ5~6mmの含水ゲルを得た。得られた含水ゲルを表面温度130℃のドラムドライヤーで乾燥してフレーク状の樹脂とし、この樹脂をビンミルで粉砕した後、分級し、16~200メッシュの粉末状の吸水性高分子化合物を得た。

実施例1~2

参考例で得られた粉末状の吸水性高分子化合物を、第1表に示した分散剤、および水とエチレングリコールジグリシジルエーテルとからなる処理液を用いて架橋処理した。

即ち、10gのスーパーミキサーに前記参考例で得た粉末状の吸水性高分子化合物2kgを入れ、第1表に示す分散剤を吸水性高分子化合物100重量部に対して0.25重量部の割合で添加し、さらに攪拌しつつ、吸水性高分子化合物100重量部に対して水とエチレングリコールジグリシジルエーテルとをそれぞれ20重量部および0.0

特開平3-285919 (5)

第1表

5重量部の割合で混合して調製した処理液202gをスプレーした。次いで、乾燥機により140℃で含水率が約70%になるまで乾燥させて、高吸水性樹脂を得た。

実施例3～9および比較例1

分散剤の種類または添加量を第1表に示すように変えたほかは、実施例1と同様にして高吸水性樹脂を得た。

実施例10～11および比較例2

分散剤の種類または添加量を第1表に示すように変え、また水とエチレングリコールジグリシフルエーテルとの混合割合を吸水性高分子化合物100重量部に対してそれぞれ5重量部および0.05重量部としたほかは実施例1と同様にして、高吸水性樹脂を得た。

(以下空白)

	分散剤	
	種類	添加量*
実施例 1	ステアリン酸アミド	0.25
実施例 2	ステアリン酸モノグリセリド	0.25
実施例 3	ステアリン酸アミド	5
実施例 4	ステアリン酸アミド	1
実施例 5	ステアリン酸アミド	0.5
実施例 6	ステアリン酸アミド	0.1
実施例 7	ステアリン酸モノグリセリド	1
実施例 8	ステアリン酸モノグリセリド	0.5
実施例 9	ステアリン酸モノグリセリド	0.1
実施例 10	ステアリン酸アミド	0.25
実施例 11	ステアリン酸モノグリセリド	0.25
比較例 1	エチレングリコール**	4
比較例 2	エチレングリコール**	1

*1: 吸水性高分子化合物100重量部に対する添加量(重量部)

*2: 処理液と混合して添加した。

【評価試験】

実施例1～11および比較例1～2で得られた高吸水性樹脂をサンプルとして用い、以下の評価試験を行った。

a) 吸水量の測定

ひだ折りした市販のコーヒーフィルタにサンプルX(g)を入れ、0.9%食塩水に10分間浸漬した後、コーヒーフィルタを含めて重量Y(g)を測定した。別途また、0.9%食塩水を吸水した前記コーヒーフィルタの重量Z(g)を測定した。これらの測定値X～Zより、下記の式に基づいて吸水量(倍)を求めた。

$$\text{吸水量(倍)} = (Y - Z) / X$$

b) 加圧下での吸水量

サンプル1gを0.9%食塩水で10倍に膨潤させ、この膨潤ゲル5gを80メッシュの金網と紙とにはさみ、その上に、中心に穴の開いた重りを50g/cm²の荷重となるように設置した。

この穴より、0.9%食塩水を連続的に膨潤ゲルに供給させ、10分間吸水させた後、膨潤ゲル

の重量を測定した。その値を2倍して加圧下での吸水量とした。

これら試験結果を第2表に示す。

(以下空白)

特開平3-285919(6)

第2表

	吸水量	加圧下における
		吸水量
実施例 1	44	30
実施例 2	44	28
実施例 3	41	22
実施例 4	42	25
実施例 5	43	30
実施例 6	48	26
実施例 7	40	25
実施例 8	40	26
実施例 9	46	26
実施例 10	46	23
実施例 11	45	19
比較例 1	52	17
比較例 2	56	16

に低れ、特にオムツや生理用品等に好適に用いられる。さらに、脂肪族アミドまたは脂肪族モノグリセリドを用いているので、得られる高吸水性樹脂は水との濡れ性が改善され「まきこ吸吸」を越えし、また吸水し難い。

さらに、架橋処理の際に吸水性高分子化合物の粒子の凝集、グマ膨生を抑えることができるので、吸水性高分子化合物の粒子表面を均一に架橋処理することができる。したがって、作業容易となり、且つ溶剤の回収工程を必要としないので、生産コストを低減することができる。

第1表および第2表より、分散剤として脂肪族アミドまたは脂肪族モノグリセリドを用いた実施例1～11は、分散剤として有機溶媒を用いた比較例1～2よりも、加圧下における吸水量が特に大きいことがわかる。

また、実施例1、2に対して分散剤の添加量を種々変えた実施例3～11では、分散剤の添加量を少なくした場合でも、無添加ないし加圧下での吸水量が高い水準に維持されていることがわかる。

<発明の効果>

以上のように、本発明に係る高吸水性樹脂の製法においては、脂肪族アミドまたは脂肪族モノグリセリドと水との共存下で、カルボキシル基及び／又はカルボキシレート部分を有する粉末状の吸水性高分子化合物を架橋処理するので、可燃性の溶剤を用いることなく安全に処理を行うことができ、溶剤の回収工程等も必要でない。

また、本発明方法により得られる高吸水性樹脂は、その粒子個々の表面が均一に架橋処理されており、加圧下における吸水量が大きいので、保水性

特許出願人 複水化成工業株式会社

代理人 弁理士 亀井弘彦
(ほか1名)

JP-A-3-285919

D8a

Translation of selected passages from JP-A-3-285919

Page 1, lower left column, lines 2-10:

1. Title of the Invention:

Production Process for Super-Water-Absorbent Resin

2. Claim:

1. A production process for a super-water-absorbent resin, which comprises the step of crosslink-treating a powdery water-absorbent polymer with a crosslinking agent in the presence of water and either a fatty acid amide or fatty acid monoglyceride, wherein the water-absorbent polymer has a carboxyl group and/or a carboxylate moiety, and wherein the crosslinking agent has at least two functional groups reactable with the water-absorbent polymer.

Page 3, upper right column, line 18 to lower left column, line 8:

Examples of the fatty acid amide, which is used as a dispersant in the present invention, include stearylamine, palmitylamine, and myristylamine, but stearylamine is particularly favorable. In addition, examples of the fatty acid monoglyceride include stearic acid monoglyceride, palmitic acid monoglyceride, and myristic acid monoglyceride, but stearic acid monoglyceride is particularly favorable.

The favorable amount of the above crosslinking agent as used is in the range of 0.05 to 10 weight parts per 100 weight parts of the water-absorbent polymer.

Page 4, lower left column, line 4 to page 5, upper left column, line 15:

<Working Examples>

Hereinafter, the present invention process is illustrated by a referential example, examples of some preferred embodiments, and comparative examples not according to

JP-A-3-285919

the present invention. However, needless to say, the present invention is not limited to the below-mentioned examples of some preferred embodiments.

Incidentally, in the following description, the unit "%" denotes weight %.

Referential Example (preparation of water-absorbent polymer):

An aqueous acrylate salt solution having a neutralization degree of 70 % was prepared by mixing 75 weight parts of 80 % acrylic acid, 48.0 weight parts of 48.6 % sodium hydroxide, and 48.6 weight parts of ion-exchanged water. An amount of 5 g of 1 % aqueous N,N' -methylenebisacrylamide solution was added to 1,028 g of this aqueous acrylate salt solution, and air was replaced with nitrogen. Thereafter, 36 g of 2 % aqueous peroxodisulfate $K_2S_2O_8$ solution, 21.6 g of 2 % aqueous pyrosulfite $K_2S_2O_5$ solution, and 14.4 g of dilute liquid (prepared by diluting a 40 % aqueous glyoxal solution to 50 times with water) were added thereto, thus obtaining a mixed liquid. Subsequently, this mixed liquid was poured into a vat (length 48 cm, width 37 cm) (of which the internal surface was coated with a fluororesin (Teflon)) and then polymerized in a hot-air-circulating dryer of 42 °C for 20 minutes, thus obtaining a hydrogel of 5 to 6 mm in thickness. The hydrogel as obtained was dried with a drum dryer having a surface temperature of 130 °C to thereby form a flaky resin, and this resin was pulverized with a pin mill and then classified, thus obtaining a powdery water-absorbent polymer of the size of 16 to 200 meshes.

Examples 1 to 2:

The powdery water-absorbent polymer, as obtained in the Referential Example, was crosslink-treated with dispersants, as shown in Table 1, and a treating solution comprising water and ethylene glycol diglycidyl ether.

Specifically, 2 kg of the powdery water-absorbent polymer, as obtained in the aforementioned Referential Example, was placed into a super mixer of 10 liters, and thereto each of the dispersants as shown in Table 1 was added in the ratio of 0.25 weight part per 100 weight parts of the water-absorbent polymer. Furthermore, while being

JP-A-3-285919

stirred, the resultant mixture was sprayed with 202 g of a treating solution as prepared by mixing together water and ethylene glycol diglycidyl ether in the ratios of 20 weight parts and 0.05 weight part respectively per 100 weight parts of the water-absorbent polymer. Next, the resultant mixture was dried at 140 °C with a drying oven until the water content decreased to about 70 %, thus obtaining a super-water-absorbent resin.

Examples 3 to 9 and Comparative Example 1:

Super-water-absorbent resins were obtained in the same way as of Example 1 except that the sort of the dispersant or its amount as added was changed to such as shown in Table 1.

Examples 10 and 11 and Comparative Example 2:

Super-water-absorbent resins were obtained in the same way as of Example 1 except that: the sort of the dispersant or its amount as added was changed to such as shown in Table 1, and the mixing ratios of the water and the ethylene glycol diglycidyl ether were changed to 5 weight parts and 0.05 weight part respectively per 100 weight parts of the water-absorbent polymer.

Page 5, upper right column, Table 1:

Table 1

	Dispersant	
	Sort	Addition amount ^{*1}
Example 1	Stearylamide	0.25
Example 2	Stearic acid monoglyceride	0.25
Example 3	Stearylamide	5
Example 4	Stearylamide	1
Example 5	Stearylamide	0.5
Example 6	Stearylamide	0.1
Example 7	Stearic acid monoglyceride	1
Example 8	Stearic acid monoglyceride	0.5
Example 9	Stearic acid monoglyceride	0.1
Example 10	Stearylamide	0.25
Example 11	Stearic acid monoglyceride	0.25
Comparative Example 1	Ethylene glycol ^{*2}	4
Comparative Example 2	Ethylene glycol ^{*2}	1

*1: Addition amount (weight parts) per 100 weight parts of water-absorbent polymer

*2: Added after being mixed with the treating solution

JP-A-3-285919

Page 6, upper right column, line 18 to lower left column, line 5:

In addition, as to the super-water-absorbent resin obtained by the present invention process, individual surfaces of its particles are hard and crosslink-treated, and its water absorption amount under a load is large, therefore it is excellent in water retainability and is favorably used particularly for such as diapers and sanitary articles. Furthermore, because the fatty acid amide or fatty acid monoglyceride is used, the resultant super-water-absorbent resin is improved in wettability with water and thus little causes the "fisheye phenomenon", and further, little becomes electrified.

[Translation]

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) PATENT ISSUANCE REPORT (A)

(11) Patent Application Release No.

Hei.3[1991]-285919

(43) Release date: December 17, 1991

(51) Int.Cl. ⁵	Identification Symbol	Office Control No.
C 08 J 3/24		Z 7918-4F
C 08 F 8/00	MFX	8016-4J
	MGL	8016-4J

Examination requested: Not yet
Items in Application: 1 (Total 6 pages)

(54) Name of Invention: Method of Manufacturing
High-absorption Resin

(21) Application No.: Hei.2-86994

(22) Application date: March 30, 1990

(72) Inventor: Masunori Osaki
B-111 Hikari Heights
28-1 Sanjomatsu-cho
Nara City, Nara Prefecture
[Japan]

(72) Inventor: Yukio Hama
B-208 Hikari Heights
28-1 Sanjomatsu-cho
Nara City, Nara Pref.
[Japan]

(71) Applicant: Sekisui Chemical Industries, Ltd.
25 Minami-Kyohate-cho 1-chome
Nara City, Nara Prefecture [Japan]

(74) Agent: Hirokatsu Kamei, Patent attorney
and one other

Specifications

1. **Name of Invention:** Method of Manufacturing High-absorbency Resin
2. **Scope of Patent Application**

1. A method for manufacturing high-absorbency resin that does cross-linking processing of powdered absorbent polymer compounds having a carboxyl group and/or carboxylate part, using a cross-linking agent that has two or more functional groups and that in the presence of water and a fatty-acid amide or a fatty-acid monoglyceride, can react with the above-noted absorbent polymer compound.

3. **Detailed Explanation of Invention**

Field for Commercial Utilization This invention relates to a method of manufacturing highly absorbent resin, and more specifically bears on a method for manufacturing absorbent resin which has high absorption rates and absorptive capacity whether under pressure or not.

Usual Technology and Problems the Invention Seeks to Resolve High-absorption resins have become practical and draw the attention of makers of sanitary product due to their startlingly great absorptive capacity and superior ability to retain liquids, replacing such past absorptive materials as pulp or absorptive paper; and in recent years their uses have expanded widely into agriculture, horticulture, food products and the medical field.

And yet, it is being demanded that, besides having great absorptive capacity, these highly absorptive resins also absorb quickly. Due to this, such further improvements are being made as to do standardized processing on absorptive resins to further speed up their absorption rates.

For instance, a variety of proposals are being made on ways to improve cross-linking on particle surfaces of powdered absorptive polymer compounds by using cross-linking agents. (See Japanese Patents 58-42602, 59-6898, 61-48521 and 60-18690.) Such methods all do a cross-linking process on the surface of the particles, using appropriate amounts of cross-linking agents, increasing the cross-linking density

of particle surfaces with the aim of preventing particle clumping from absorbing liquid, making it difficult for adhesion to arise, stopping gelling of particle surfaces in the initial stages of liquid absorption and thus to improve absorption rates so as to get a high-absorbency resin.

In this cross-linking process, organic solutions such as alcohols or ethers have been used as dispersing agents.

Because these organic solutions can be used, there has been the problem of great risks of fire or explosion in the industrial processes if large amounts are used. Moreover, even if used in small quantities, these organic solutions still have problems of operational safety due to fires or explosions during storage and distribution.

And, there has been the problem of production costs rising because recovery of the organic solvents is necessary to prevent such pollution as water contamination, etc.

On the other hand, there has been the problem when organic solutions are not used that the expected goals cannot be attained since the particles of absorbent polymer compounds stick together in the cross-linking process.

Also, highly absorbent polymers yielded by the above method have had the problem that, whatever their absorptive capacity may be without being under pressure, they are not adequately absorptive under pressure. In particular, diapers and sanitary products have to have high-absorbency resins with high absorptive capacity under pressure, since such products are used under pressure.

Again, when particles in the usual high-absorbency resins are made fine, the so-called "lumping phenomenon" arises, by which particles and liquids separate when the particles come into contact with liquid, even in some cases keeping absorption rates from increasing.

This invention was devised after considering such various problems as the above, and provides a method for producing high-absorbency resins in which one can safely do the cross-linking process on absorptive polymer compounds without using flammable solutions and while making it difficult for the lumping phenomenon to arise.

Means and Effects of Resolving the Problems This invention's method of manufacturing high-absorbency resins is one that does the cross-linking process with cross-linking agents having two or more functional groups that, in the presence of water and fatty acid amides or fatty acid monoglycerides, can react with the above-noted powdered absorbent polymer compounds having a carboxyl group and/or carboxylate part.

In this invention's method of manufacturing high-absorbency resins, instead of the usual organic solutions we use fatty acid amides or fatty acid monoglycerides as dispersing agents, which are safe and do not risk explosions, etc. Moreover, using these makes cross-linking process fix on the high-absorbency resin particle surfaces. As a result, their absorbency is greater when under pressure than in the case of the usual high-absorbency resins. And, using the fatty acid amides or monoglycerides improves the high-absorbency resins' wetting by water and can prevent the "lumping phenomenon." Also, the high-absorbency resins obtained are resistant to static electricity and to clumping of their particles.

Below, we will explain this invention's manufacturing method in detail.

For absorbent polymer compounds useable in this invention, we may mention that any polymer having a carboxyl group and/or carboxylate part will do, including such substances as hydrolyzed [indistinct character] flour/acryl-nitril graft copolymers, partially neutralized [indistinct character] flour/acrylic acid graft copolymers, saponified vinyl acetate/acrylic ester copolymers, carboxymethyl cellulose, isobutylene/anhydrous maleic acid copolymer, partially neutralized polyacrylic acid and cross-linked forms of the polymers of these. Especially preferred are absorptive polymer compounds of polyacrylic acids consisting of polymers or copolymers having an acrylic acid or acrylic acid salt monomer unit in their main chain.

For polyacrylic acid polymers consisting of such polymers or copolymers, we can mention, for instance, the copolymers of polyacrylic acid, polyacrylic acid salts and of both together. Here, for the polyacrylic acid salts and their salt portions, we can mention such organic salt groups as alkaline metal salts of sodium and calcium, and ammonium salts. To improve such properties as hydrophilicity, they

can also be copolymers of polymers having monomer units of acrylic acid or acrylic acid salts in their main chain, with acrylamide, N-vinylpyrrolidon, 2-hydroxy-ethyl-metacrylate, etc.

With cross-linked ones being preferred, when fabricating the cross-linked chemical, one can use a well-known cross-linking means. For example, when adding polymers, there is the method of heating the copolymers of M-methylol-acrylamides cross-linked monomers or using a catalyst having the acidity of calcium peroxosulfate, or, for a cross-linking agent with two or more polymers with unsaturated junction, one would add, for instance, N,N'-methylene-bis-acrylamide, ethylene-glycol-diacrylate, etc.

Usually, one would adopt the method of polymerizing by adding the above cross-linking agent and copolymer-type monomers, as needed, to a liquid solution of acrylic acid and/or acrylic acid salts. The polymers yielded by this method will harden into lumps when dried, so that one would grind it in a grinder into a suitable size.

For the ground high-absorbency resin, that passed through the 5-400 mesh of a Tyler sieve is preferred, or even better, that passed through the 10-200 mesh. Polymers obtained from emulsified or suspension polymers will become small beads and may be used as is, or one may grind them even finer.

The reason one adds water in this invention is to make uniform the cross-linking depth, i.e., its depth into the particle surfaces of the high-absorbency resin. The desired amount of water to be added is 1-50 parts by weight to 100 parts of polymer. When the water added is less than one part by weight, its effects will not be adequate; or, conversely, if it exceeds 50 parts, the cross-linking will go deeply into the particles, so that those getting a large gelling strength will have less absorptive capacity and one cannot get high-absorbency resin satisfying both absorbency and gelling strength. Also, the greater the amount of water added, the more time and heat will be needed for drying, which is a disadvantage in an industrial process.

For the fatty acid amides used as a dispersing agent in this invention, one might cite stearine amide, palmitin amide, myristine amide, etc.; but stearine amide is most preferred. And, for the fatty-acid monoglyceride, such

ones as stearine monoglyceride, palmitin monoglycerides or myristine monoglycerides; but most preferred is stearine monoglyceride.

The preferred amount of the above cross-linking agent used is 0.05-10 parts per 100 parts of the absorbent polymer compound. When the amount of cross-linking agent is less than 0.05 parts per hundred of the absorbent polymer compound, lumps will readily form during the cross-linking process. Conversely, if it is more than 10 parts per hundred of the polymer compound, the polymer will become viscous and lose fluidity, greatly worsening its handling properties. The relationship between the fatty acid amides or monoglycerides to the water would be 2-50 parts per 100 parts of water, preferably 5-30 parts.

This is because at less than 2 parts of fatty-acid glyceride, one cannot get the additive effect; and when there are more than 50 parts, one cannot expect improvements from the added amounts.

For the cross-linking agent that has two or more functional groups used in this invention, any that can react with the carboxyl group and/or carboxylate group in the absorbent polymer compound are fine. For such cross-linking agents, we may mention the aldehyde compounds (such as glutalaldehyde or glyoxal), di-isocyanate compounds (such as 2,4-tolylene-di-isocyanate or hexamethylene-di-isocyanate), halo-epoxy compounds (such as ethylene-glycol-diglycidyl-ether, diethylene-glycol-di-glycidyl-ether, polyethylene-glycol-diglycidyl-ether, propylene-glycol-diglycidyl-ether, di-propylene-glycol-diglycidyl-ether, polypropylene-glycol-diglycidyl-ether, glycerin-diglycidyl-ether, polyglycerin-polyglycidyl-ether, penta-erythritol-polyglycidyl-ether or sorbitol-polyglycidyl-ether) and the polyhydric metallic compounds. In particular, the most desirable cross-linking agents are aluminum hydroxide gels formed in reactions between epoxy compounds with aluminum salts and aluminate salts, or with aluminum salts and alkaline metallic hydrates. (See Japanese Patent 62-25072).

The above cross-linking agents can be used in amounts suited to the absorbent properties, etc.; but in general 0.001-10 parts by weight are used with 100 parts of the absorbent polymer compound, preferably 0.005-5 parts are used. Here, the reason for using such amounts is that with less than 0.001 parts the cross-linking effect does not

appear adequately and during the cross-linking process the powdered absorbent resin will clump up and form lumps. So, doing the cross-linking process uniformly is difficult. Or, if one uses more than 10 parts, the amount of liquid absorbed will decline.

As for the method of cross-linking processing the absorbent polymer compounds in this invention, a variety of methods can be applied, such as placing the absorbent polymer compound in a mixer, either dripping or spraying the dispersing and cross-linking agents into this while stirring the dispersed solutions and, after thoroughly mixing and cross-linking them, drying them in a dryer.

As for the above mixer, there are no special limitations, as one may use such generally used mixers as a Nauta mixer, ribbon blender, conical blender, Henschel mixer or Raikai* machine.

Also, for drying after the cross-linking process, one may use any general dryer, such as a hot-fan circulating dryer or a low-pressure dryer.

In the above cross-linking process, no special limitations on the cross-linking reaction temperature are specified; one can do it at temperatures suited to the kind of cross-linking agent used and the absorption property and gelling strength being sought.

Again, the drying temperature is from room temperature to 150°C, but preferably 70-120°C. Moreover, one may do the cross-linking and drying processes simultaneously.

Furthermore, to improve fluidity and the cross-linked properties during mixing, one may also add calcium chloride, zinc carbonate, etc.

Application Examples

Below, we will describe reference cases, application examples and comparative examples of this invention's method. Of course, the invention is not limited to these examples.

* Above brand or type names assumed from Japanese phonetics. -- Translator

When we refer to percentages below, it indicates percent by weight.

Reference Case (Producing absorbent polymer compounds)

We mixed 75 parts of 80% acrylic acid, 48 parts of 48.6% sodium hydroxide and 48.6 parts of ion-exchange water and prepared a 70%-neutral acrylic acid salt solution. To 1028 grams of this acrylic acid salt solution we added 5 grams of 1% N,N'-methylene-bis-acryl-amide solution and, after doing a nitrogen replacement, added 36g of peroxodisulfate $K_2S_2O_8$ solution, 21.6g of 2% pyrosulfite $K_2S_2O_5$ solution and 14.4g of a 40% glyoxal solution diluted 50 times with water to get our mixed solution. Then we inserted this mixed solution into a bat [sic, from Japanese phonetics -- Translator] Teflon-coated on the inside and 48cm long and 37cm wide, and polymerized it for 20 minutes in a circulating-fan dryer at 42°C to get a water-containing gel 5-6cm thick. We dried this gel in a drum dryer with a surface temperature of 130°C to make it into a flaked resin, and after grinding it in a pin mill we graded it to get a 16-200 mesh powdered absorbent polymer compound.

Application Examples 1-2

We did the cross-linking process of the powdered absorbent polymer compound by using the dispersion solutions shown in Table 1 and water plus ethylene-glycol-diglycidyl-ether as the processing liquid.

That is, into a 10-liter super-mixer we placed 2kg of the polymer compound yielded by the reference example, and added a mixture of 0.25 parts of the dispersing solution shown in Table 1 for 100 parts of the polymer compound. While stirring this, we sprayed in 20 parts each of water and ethylene-glycol-diglycidyl-ether per 100 parts polymer and 202g processing solution prepared by mixing at a ratio of 0.05 parts by weight. Next, we dried it with a dryer until the liquid content was about 70% to get the polymer resin.

Application Examples 3-9 and Comparative Example 1

Other than changing the dispersing solution or amounts added as shown in Table 1, we did these just as in Application Example 1 to get the absorbent resin.

Application Examples 10-11 and Comparative Example 2

We altered the type of dispersing solution or amounts added as shown in Table 1; and we made the mixing ratio of water, ethylene-glycol-diglycidyl-ether each 5 parts per 100 parts of the polymer compound, but otherwise did these the same as in Application Example 1 to get the absorbent resin.

Table 1
Dispersing solutions

	<u>Type</u>	<u>Amount added</u> *1
Application Example 1	Stearin amide	0.25
Application Example 2	Stearin monoglyceride	0.25
Application Example 3	Stearin amide	5
Application Example 4	Stearin amide	1
Application Example 5	Stearin amide	0.5
Application Example 6	Stearin amide	0.1
Application Example 7	Stearin monoglyceride	1
Application Example 8	Stearin monoglycerides	0.5
Application Example 9	Stearin monoglycerides	0.1
Application Example 10	Stearin amide	0.25
Application Example 11	Stearin monoglycerides	0.25
Comparative Example 1	Ethylene glycol*2	4
Comparative Example 2	Ethylene glycol*2	1

*1: Amount added per 100 parts of polymer compound (by weight).

*2: Mixed with processing solution and added.

[Evaluative test]

Using the polymer resin obtained in the above application and comparative examples, we performed the following evaluative tests.

a) Measuring absorption

We put sample X (g) into a pleated commercial coffee filter and, after steeping it for 10 minutes in a 0.9% table-salt solution, measured the weight Y (g), including the coffee filter. We had separately measured the coffee filter's weight when it had been soaked in a 0.9% salt solution.

With these weights X and Z we found the absorbed amount (increase) based on the equation below:

$$\text{Absorbed weight (increase)} = (Y - Z) / X$$

b) Absorption under pressure

We soaked 1g of the sample in 10 times as much 0.9% salt solution, placed 5g of this soaked gel between an 80-mesh metal net and paper and placed onto it a weight with a hole in the middle to create a pressure of 50g/cm².

With this hole we brought a 0.9% salt solution continuously into contact with the soaked gel. After 10 minutes of making that absorb, we weighed the soaked gel. We doubled that figure and made it the amount absorbed under pressure.

These test results are shown in Table 2.

Table 2

	<u>Amount absorbed</u>	<u>Absorbed under pressure</u>
Application Example 1	44	30
Application Example 2	44	28
Application Example 3	41	22
Application Example 4	42	25
Application Example 5	43	30
Application Example 6	48	26
Application Example 7	40	25
Application Example 8	40	26
Application Example 9	46	26
Application Example 10	46	23
Application Example 11	45	19
Comparative Example 1	52	17
Comparative Example 2	56	16

From Tables 1 and 2 we see that Application Examples 1-11, using fatty-acid amides or fatty-acid monoglycerides as the dispersing agent, show especially greater absorption under pressure than do Comparative Examples 1-2, using organic solvent agents.

Also, we find that for Application Examples 3-11, in which we changed the amounts of dispersing agents added from that in Application Examples 1 and 2, the amount of absorption

without any addition or under pressure sustained a high standard.

Invention's Effectiveness

As in the above, with the production method for highly absorbent resin from this invention, cross-link processing the powdered absorbent polymer compounds having a carboxyl group and/or carboxylate group, is done in the presence of water and fatty-acid amides or fatty-acid monoglycerides, so that one can do the processing safely without using volatile solvents and without needing a solvent recovery process.

Also, the highly absorbent resin yielded by with this invention's methods has the surfaces of its individual particles firmly cross-link processed and has high absorption under pressure. Thus, it is superior in liquid retention, making it eminently useable for diapers or sanitary products. Furthermore, due to its using fatty-acid amides or fatty-acid monoglycerides, the high-absorbency resins yielded improve the wetting properties with water, do not cause the "lumping phenomenon" and are resistant to static electricity.

Finally, the clumping of the absorbent polymer compounds under cross-link processing and the resultant formation of lumps can be constrained, so that cross-link processing of the absorbent polymer compounds' particle surfaces can be done uniformly. Hence, the operation becomes easy, a recovery process for the solvents is not necessary, and production costs can be lowered.

Patent applicant: Sekisui Chemical Industries, Ltd.

Agent: Hirokatsu Kamei, Patent attorney & one other